

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 6月12日

出願番号
Application Number:

特願2000-174982

出願人
Applicant(s):

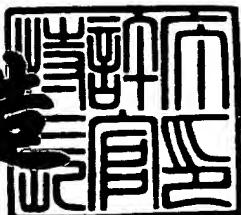
昭和電工株式会社

JC979 U.S. PRO
09/867596
05/31/01


2001年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3037819

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H120129

【あて先】 特許庁長官

【発明者】

【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6850 昭和電工株式会社大町
事業所内

【氏名】 南波 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6850 昭和電工株式会社大町
事業所内

【氏名】 増子 努

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1-13-9

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094237

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1-13-9

【氏名又は名称】 矢口 平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702281

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】導電性カーボン複合粉

【特許請求の範囲】

【請求項1】カーボンブラックに纖維状炭素を混合したことを特徴とする触媒担持用導電性カーボン複合粉。

【請求項2】纖維状炭素が気相成長炭素纖維であることを特徴とする請求項1記載の触媒担持用導電性カーボン複合粉。

【請求項3】カーボンブラックに気相成長炭素纖維を1～7質量%混合してなる請求項2記載の触媒担持用導電性カーボン複合粉。

【請求項4】カーボンブラックが2500℃以上の温度で熱処理されたものである請求項1乃至3いずれか記載の触媒担持用導電性カーボン複合粉。

【請求項5】カーボンブラックがボロンを0.1～5質量%含むものである請求項4記載の触媒担持用導電性カーボン複合粉。

【請求項6】気相成長炭素纖維が、2500℃以上の温度で黒鉛化処理されたものであり、該纖維中ボロンを0.1～5質量%含むことを特徴とする請求項2～5いずれか記載の触媒担持用導電性カーボン複合粉。

【請求項7】請求項1～6のいずれかの1項に記載の触媒担持用導電性カーボン複合粉に、さらに白金又は白金合金を担持した固体高分子型燃料電池用触媒。

【請求項8】請求項7に記載の触媒をアノード及び／又はカソード電極に用いた固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒担持用導電性カーボン複合粉に関し、さらに詳しくは燃料電池用、特に固体高分子型燃料電池用の触媒担持用に有用なる導電性の良いカーボン複合粉およびそれを電極として使用した固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の自動車用等内燃機関の排ガスによる環境汚染問題から、近年電気自動車(

EV)が代替手段として開発されているが、その動力源として燃料電池に期待が高まっており、高性能、小型化の燃料電池が求められている。

燃料電池には、使用する電解液の種類により、アルカリ型、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体高分子型等の種々のタイプの燃料電池があり、より低温で稼働でき扱い易く、且つ出力密度の高い固体高分子型燃料電池がEV用の動力源として注目を集めている。

【0003】

例えば、固体高分子型燃料電池の単セルの断面構造を図1に示す。基本的な単セル構造は、中央に適度な水分を含むイオン交換膜4を挟んで、アノード触媒層3とカソード触媒層5からなる電極から構成されている。アノード触媒層3及びカソード触媒層5は通常いずれも、白金又は白金合金の粉末を担持したカーボン粉末をペースト状にしてシートに塗布したものが用いられている。カーボン粉末としては、導電性があれば特にその種類については制限されないが、触媒を担持するに十分な比表面積を有するものが好ましく、カーボンブラックが一般的に用いられる。

【0004】

アノード触媒層3及びカソード触媒層5の各々の外側には、反応時に発生する水およびガスを通過させるための導電性の多孔質アノードガス拡散シート2、多孔質カソードガス拡散シート6が設置され、最も外側にカーボン製の溝付セパレータ板1にて反応ガス流路が設けられ単セルが構成される。この単セルを、多層重ね高出力の電池を構成するものである。

【0005】

燃料電池の反応は前記触媒層上で起こるため、どのようにして触媒を有効利用するかが、燃料電池のエネルギー量を左右する最大の要因である。この白金触媒の利用効率を最大にするためには、担体となるカーボンの特性、例えば導電性、白金の密着性(担持性)、あるいは電解液(イオン)に対する耐食性、熱伝導性等が大きく影響する。

【0006】

また、セルの構成要素としての密着性、例えばイオン交換膜及びガス拡散シ

トとの面圧が長期に亘り維持される必要がある。

燃料電池全体は数百セルの単セルが積層され、全体が所定の締め圧で締め上げられた構造からなっており、電池を長期に亘り運転するとセパレータ板、ガス拡散シート等が単セル当たりでは微少量であるが、クリープ(厚さが薄くなる現象)するため、数百セル全体ではこのクリープ量の総和が相当なものになる。

結果として現在使用されているカーボンブラック単味での担持体は電池の高性能化のための電気伝導性が不足しているばかりでなく、長期運転すると各パーツ間の面圧が下がり、各パーツ間の接触抵抗が増え電池の内部抵抗が増大し、電池性能が低下する不具合を生じている。

【0007】

具体的には、数1000時間をこえる耐久試験結果では、出力は7~8割まで下がってしまうことが往々にして見られる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来の触媒担体であるカーボン単体での長時間耐久性の劣化を補う触媒担体を開発するとともに、より大きな高出力を出せる触媒担体、それを使用した触媒及び電池を新たに発明することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題に鑑み銳意検討した結果触媒担持用として現用カーボンブラック単味の替わりに、

カーボンブラックに纖維状炭素、を混合してなる触媒担持用導電性カーボン複合粉。

を触媒担持用の材料として使用することにより、より高出力かつ高耐久性能を持った触媒電極が得られることが判った。特に、纖維状炭素は、気相成長炭素纖維であることが好ましい。

気相成長炭素纖維は、カーボン複合粉として1~7質量%混合することが好ましい。

カーボンブラックは、2500℃以上の温度で黒鉛化熱処理されたカーボンブ

ラックを用いたほうが好ましい。

更に、カーボンブラックは、ボロンを0.1～5質量%含むことにより、一層黒鉛化度が上がり好ましい。

同様に、混合する気相成長炭素纖維としては、ボロンを0.1～5質量%含み、2500℃以上の温度で熱処理された気相成長炭素纖維を用いたほうが導電性が更に上がり好ましい。

このような触媒担持用の複合粉と白金又は白金合金を主原料として、固体高分子型燃料電池用触媒を製造し、アノード触媒層及び／又はカソード触媒層とすることにより高出力、高耐久性の固体高分子型燃料電池が得られる。

【0010】

【発明の実施の形態】

更に本発明について詳細に説明する。

本発明は、カーボンと炭素纖維との複合粉を燃料電池用触媒担体等の集電体として使用された場合の性能に関するものであり、特に固体高分子型燃料電池の触媒層の担体用に使用されたときに効果を発揮する。

【0011】

本発明の複合粉に使用されるカーボンブラックは、通常平均一次粒子径1μm以下の市販のカーボンブラックであり、その種類は製法上から、芳香族炭化水素油を不完全燃焼させたオイルファーネスブラック、アセチレンを完全燃焼し熱分解したアセチレンブラック、天然ガスを完全燃焼させて得られるサーマルブラック、天然ガスを不完全燃焼させて得られるチャンネルブラック等があるが、いずれも使用できる。

特に、オイルファーネスブラック、アセチレンブラックを用いることが好ましい。この理由は、カーボンブラックの導電材としての性能を決定する1つの重要な因子として、ストラクチャーと呼ばれる一次粒子の連鎖（凝集構造）がある。これは、カーボンブラックの構造が一般的に、微球状の一次粒子が集まり不規則な鎖状に枝分かれした凝集構造であり、この一次粒子の個数が多く、つながりが枝分かれして複雑なもの（ハイストラクチャー状態）のもの程、導電性付与効果が高い。

オイルファーネスブラック、アセチレンファーネスブラックは、このハイストラクチャー状態のものが得られ易いため好適である。

【0012】

本発明に使用される纖維状炭素は、PAN系と呼ばれるもの、あるいはピッチ系のもの、気相法によるもの、ナノチューブと称するナノメートルほどの径のものすべて可能であるが、熱処理して電気伝導性を高めた気相成長炭素纖維が適度な弾性を持ち好適である。

気相成長炭素纖維 (Vapor Grown Carbon Fiber: 以下VGCFと略す。) は、炭化水素等のガスを金属系触媒の存在下で気相熱分解することによって製造されるものである。

たとえば、ベンゼン等の有機化合物を原料とし、フェロセン等の有機遷移金属化合物を金属系触媒として用い、これらをキャリアーガスとともに高温の反応炉に導入し、基板上に生成させる方法 (特開昭60-27700号公報)、浮遊状態でVGCFを生成させる方法 (特開昭60-54998号公報)、あるいは反応炉壁に成長させる方法 (特許2778434号) 等が知られている。

また、特公平3-64606号公報では、あらかじめアルミナ、炭素等の耐火性支持体に担持された金属含有粒子を炭素含有化合物と高温にて接触させ70nm以下のVGCFを得ている。

これら上記の方法により製造されたVGCFは、いずれも本発明に使用することができる。

【0013】

本発明を構成するVGCFは、纖維径が20~300nm、纖維長が100μm未満であるものが使用に適する。これをカーボンブラックとの混合し全体の1~7質量%とする。

ここでVGCFの径が20μm以上が好ましいのは、20μm未満のものは工業的に量産が難しいため実用的でなく、また微細なことによるハンドリングの面倒さのわりには効果が出ないためであり、300μmを超えるとカーボンブラックの粒径・形状に対して纖維のからまりが十分でなく、添加による導電性の効果が得られ難い。

纖維長が $100\text{ }\mu\text{m}$ より長いとカーボンブラックとの均一なブレンドが難しいため、結果として複合粉としての効果が得られ難い。

気相成長炭素纖維は、分枝状の構造をとるものが多い。この場合の纖維長とは、分枝の分岐点から先端あるいは次の分岐点までの長さを纖維長とみなす。

V G C F の添加量が 1 質量%未満では、添加効果が得られ難く、7 質量%を超えては、白金触媒を表面に担持するべきカーボンブラックの比率が減ってしまうため、結果として電池特性が低下してしまう。

【0014】

ピッチ系炭素纖維や P A N 系炭素纖維は、纖維長が $100\text{ }\mu\text{m}$ より長く、そのままではカーボンブラックとの均一なブレンドがしにくい、また導電性も考慮すると V G C F を使用することが好ましい。

【0015】

本発明でカーボンブラックは、 2500°C 以上の温度で熱処理することが好ましい。更にボロンを 0. 1 ~ 5 質量%含むよう、カーボンブラックと例えば炭化ホウ素、酸化ホウ素、窒化ホウ素等のホウ素化合物と混合した状態で、非酸化性雰囲気にて 2500°C 以上に熱処理を行ったものがより好ましい。

カーボンブラックを 2500°C 以上にて熱処理すると、導電性が良くなるばかりでなく、化学安定性、熱伝導性等の特性も向上し、燃料電池の触媒担体として使用されたとき、発電効率（単位体積当たりの発電量）が向上し、耐久性（初期の最高出力に対する 1000 時間以上の連続使用後の最高出力の割合）の向上も見られる。

特に 2500°C 以上の熱処理により結晶化度を上げたものでは、これら電池特性の向上が顕著である。その意味で、黒鉛化結晶化度を上げる手段として本発明では、ボロンの添加により結晶化度を向上させている。

ボロンの含有は、ホウ素化合物をカーボンブラックと混合し熱処理することによって得られる。

ホウ素化合物とカーボンブラックの混合方法は、特に特殊な機械を使用することなく均一に混ざるように注意すればどのような方法でもよい。

また、熱処理の炉は、アチソン炉、高周波炉、黒鉛発熱体を用いた炉等いかな

る炉でも、所望の温度で処理できる炉であれば使用可能である。

加熱時の非還元性雰囲気は、アチソン炉では、被加熱物をカーボン粉に埋めることにより得られるが、他の炉の場合は、必要に応じて窒素、アルゴン等の不活性ガスで雰囲気を置換することで達成できる。

熱処理時間は、全体の被加熱物が所定温度に達する時間が採れれば特に規定しない。

【0016】

V G C F は、通常、生成後 1000°C 近辺で焼成されたものが使用される。しかし、カーボンブラックと同様な方法にて熱処理、特にホウ素化合物と混合し、熱処理されたものを使用することで、V G C F の導電性が向上し、電池とした時の触媒としての電池特性（発電効率、耐久性）に寄与する。

【0017】

なお、ここで用いられるホウ素化合物は、熱処理後、所望のホウ素含有量を得られるものであれば使用可能であるが、安定入手、作業性等の面から無機化合物が好ましく、特に炭化ホウ素が好ましい。

なお、ホウ素化合物の熱処理前の添加量は、熱処理条件によりホウ素が揮散してしまう可能性があるので、目標含有量より多くしておく必要がある。

【0018】

これらのカーボンブラック中に前述の V G C F を 1 ~ 7 質量% 混合したものを触媒担体用粉として触媒層に使用することで大きく電池特性が向上する。混合方法は、スクリューフィーダ、サイクルフィーダ等の連続式の混合機、ミキシングロール、ババリーミキサー等のバッチ式の混合機等を使用して均一にする。

【0019】

なお、カーボンブラックと V G C F は、ともに熱処理前に事前に混合して熱処理をすることも可能である。また、その時前述のホウ素化合物を事前に添加して熱処理することも可能であり、同様な効果が得られる。

【0020】

次に、この複合粉末に白金又は白金合金を担持する方法としては、例えば塩化白金酸 6 水和物を溶解させたエタノール溶液に、該複合粉を混合して加えホット

プレート上で攪拌しながら蒸発乾固させ、白金化合物担持粉を得る。さらにこの白金化合物担持粉をヒドラジン1水和物溶液に加え攪拌し、イオン交換水で洗浄後乾燥することにより金属白金担持粉を得る等の方法がある。

この白金担持粉とイオン交換樹脂、又は白金担持粉とイオン交換樹脂と撥水性樹脂に蒸留水、又は溶剤等を添加し、ボールミル等で十分に攪拌することによりペースト状とする。これをカーボンペーパー上に塗り、溶剤が十分に揮散する温度で乾燥させたものを触媒層として用いることができる。

前記イオン交換樹脂としては、イオン交換基としてスルホン酸基やカルボン酸基等を有するパーカルオロカーボン樹脂等があり、撥水性樹脂としてはポリテトラフルオロエチレン等がある。

【0021】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

カーボンブラックとして、以下の粉末サンプルを準備した。

(1) 未熱処理品

デンカ(株)製アセチレンブラック(商品名:デンカブラック)をそのままサンプルとした。以下KCBと略記する。

(2) 黒鉛化熱処理品

昭和キャボット(株)製ファーネスブラック(商品名:ショウブラック)を黒鉛製ルツボに詰めてアチソン炉により10日間をかけて、2500℃、2700℃の各温度で焼き上げて、処理温度の異なるサンプルを準備した。以下該熱処理カーボンブラックをGrCBと略記する。

(3) ボロン含有する黒鉛化熱処理品

昭和キャボット(株)製ファーネスブラックと、事前に粉碎したデンカ(株)製炭化ホウ素粉とを混合した後、黒鉛製ルツボに詰めて、アチソン炉により2500℃、2700℃の各温度で焼き上げて、処理温度の異なるサンプルを準備した。また熱処理後のサンプルについてボロン含有量を化学分析にて確認した。以下ボロンを含有する熱処理カーボンブラックとしてB-GrCBと略記する。

【0022】

また、気相成長炭素纖維として昭和電工(株)製気相成長炭素纖維(商品名: VGCF)で径30nm、50nm、100nm、200nm、300nmのものを準備した。

これをSEM観察した結果、纖維長は全て100μm未満であり、また全てのサンプルが分枝構造形態を示していた。

尚これらを単独で非酸化性雰囲気で焼成したもの、またはカーボンブラック同様の黒鉛化熱処理をしたもの、あるいは前述のデンカ(株)製の炭化ホウ素を粉碎しスクリューフィーダーにて混合し熱処理をしたもの等、表1に示すような条件にて気相成長炭素纖維のサンプルを各種製造した。

ボロン含有量は、化学分析にて確認した。

以下、ボロン含有のVGCFは、B-VGCFと略記する。

【0023】

【表1】

気相成長炭素纖維のサンプル条件

サンプルNo.	熱処理温度(℃)	纖維径(nm)	ボロン含有量(質量%)
VGCF1	1200	300	0
VGCF2	1200	200	0
VGCF3	1200	30	0
VGCF4	2800	300	0
VGCF5	2800	200	0
VGCF6	2800	50	0
B-VGCF1	2500	200	0.5
B-VGCF2	2500	200	3
B-VGCF3	2500	200	7
B-VGCF4	2700	300	5
B-VGCF5	2700	200	0.5
B-VGCF6	2700	100	3

【0024】

上記サンプルを用いて以下のような触媒層を形成し、図1に示すような固体高分子型燃料電池の単セルを作成し、電池特性の評価を行った。

白金を30質量%担持したカーボンブラック又はカーボンブラックとVGCFの複合粉末(表2参照)1.5gとイオン交換樹脂(商品名:ナフィオン。デ

ュポン社製)の5%溶液の濃縮液10gと蒸留水5gをボールミルにて30分間混合してペーストを得た。このペーストを30質量%の撥水性樹脂ポリテトラフルオロエチレンで処理したカーボンシート(昭和電工製、商品名:STシート)から成るガス拡散層へ塗布した後、60℃で10分間乾燥し、130℃、200N/cm²の圧をかけて1分間加熱して、白金を1mg/cm²に相当するように担持した触媒層を形成したガス拡散電極を作成した。

【0025】

上記電極(アノード触媒層3/多孔質アノードガス拡散シート2、カソード触媒層5/多孔質カソードガス拡散シート6)、及び縦250mm×250mm×厚み8mmの溝付セパレータ板1、イオン交換膜(デュポン社製。商品名:ナフィオン)4を図1のように挟んで対向させて固体高分子型燃料電池の単セルを構成した。

この単セルは燃料ガスとして水素と酸化ガス(空気)を通じ、10N/cm²の加圧下で運転し固体高分子型燃料電池の電池特性を評価した。

また、耐久性の評価として、出力0.3W/cm²で4000時間連続運転したときの出力の保持率(運転開始時の出力に対する4000時間運転時の出力の割合)を検討した。

カーボンブラックとVGC Fの配合条件及びそれを使用した触媒を使用しての単セルの電池特性(最高出力、保持率)の結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

複合粉の配合割合とそれを使用した単セル電池の特性

	複合粉の製造条件及び配合割合						単セルの特性	
	カーボンブラック			VGCF		配合割合	最高出力 W/cm ²	耐久性能 %
	種類	熱処理 温度 ℃	ボロン 含有量 質量%	種類	ボロン 含有量 質量%			
実施例1	KCB	—	—	VGCF1	—	5	0.43	93
実施例2	KCB	—	—	VGCF4	—	5	0.45	95
実施例3	KCB	—	—	B-VGCF1	0.5	3	0.42	98
実施例4	KCB	—	—	B-VGCF4	5	3	0.46	97
実施例5	GrCB	2500	—	VGCF3	—	7	0.45	93
実施例6	GrCB	2700	—	VGCF4	—	7	0.49	96
実施例7	GrCB	2500	—	B-VGCF2	3	4	0.50	97
実施例8	GrCB	2700	—	B-VGCF5	0.5	4	0.49	98
実施例9	B-GrCB	2500	3	VGCF1	—	2	0.51	93
実施例10	B-GrCB	2700	0.5	VGCF5	—	2	0.47	98
実施例11	B-GrCB	2500	5	B-VGCF3	7	1	0.49	97
実施例12	B-GrCB	2700	7	B-VGCF6	3	1	0.48	98
比較例1	KCB	—	—	—	—	—	0.11	73
比較例2	GrCB	2700	—	—	—	—	0.28	81
比較例3	B-GrCB	2700	7	—	—	—	0.32	85

【0027】

【発明の効果】

本発明によれば、固体高分子型燃料電池にて触媒担体として従来は、カーボンブラック単体で使用していたが、本発明による複合粉を担体として使用し、白金又は白金合金との混合物を主とする触媒層を電極に使用することにより発電効率が大幅にアップし、また数1000時間の長時間耐久性能も向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による複合粉を触媒層に使用した固体高分子型燃料電池の単セルの基本構成を示す断面図である。

【符号の説明】

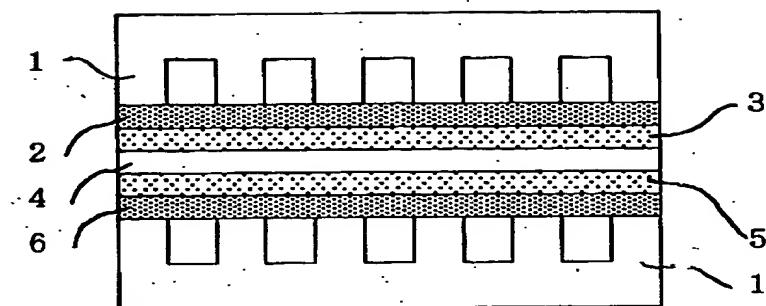
- 1 溝付セパレーター板
- 2 多孔質アノードガス拡散シート
- 3 アノード触媒層
- 4 イオン交換膜
- 5 カソード触媒層

特2000-174982

6 多孔質カソードガス拡散シート

【書類名】図面

【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】従来の固体高分子型燃料電池の担体として、カーボンブラック単体での発電性能、耐久性を更に向上させるための触媒担体、それを電極として使用した触媒、電池を新たに発明する。

【解決手段】カーボンブラックに気相成長炭素繊維を1～7質量%混合したものを担体として使用し、白金又は白金合金とともに電極用の触媒層とする。カーボンブラック、気相成長炭素繊維は2500℃以上で黒鉛化されたものがより好ましい。更にボロンを含有したものを用いたほうがより好ましい。これらを主原料とした触媒電極を用いた固体高分子型燃料電池は発電効率、耐久性が向上する。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-174982
受付番号	50000725081
書類名	特許願
担当官	金井 邦仁 3072
作成日	平成12年 6月19日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】	平成12年 6月12日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100094237
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内
【氏名又は名称】	矢口 平

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社